

Von den Verbindungen sind das Oxyd und Carbonat des nicht antikatalytisch wirkenden Magnesiums ebenfalls ohne Einfluß auf die Aktivität des Platins, während das Carbonat des Bleis sich wie das Metall verhält und auch das basische Nitrat des Wismuts, wie dieses selbst, das Platin fast vollständig passiviert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

# 510. Heinrich v. Krannichfeldt: Synthese des 2.3-Dioxy-acetophenons.

(Eingegangen am 22. November 1913.)

Für die Ausführung der Synthese des 8-Oxy-flavons aus den Produkten der Säure-Spaltung mußte eine Komponente, das *r*-Acetobrenzcatechin, erst zugänglich gemacht werden. Obschon unterdessen das 8-Oxy-flavon von S. Ruhemann<sup>1)</sup> synthetisiert wurde, und damit sieben isomere Monooxy-Derivate dargestellt sind, beansprucht das bisher noch unbekannte *r*-Acetobrenzcatechin, als Vertreter der nicht sehr zahlreich bekannten *o*-Dioxy-acetophenone, ein großes Interesse. Seine Synthese wurde auf folgenden drei Wegen versucht, von denen nur der erste und dritte zum erwünschten Ziele führten:

- I. Aus 2.3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinol nach Klages<sup>2)</sup>,
- II. aus Guajacol-chloracetat nach der Methode von Fries und Finck<sup>3)</sup>,
- III. aus 2.3-Dimethoxy-zimtsäure nach der Methode von Posner<sup>4)</sup>.

I. Aus 2.3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinol<sup>5)</sup>.

15 g 2.3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinol werden bei einer Temperatur von ca. 30° unter Schütteln in eine Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 150 g Wasser und 25 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit und Auftreten eines aromatischen Geruchs scheidet sich ein gelbes Öl aus. Hierauf leitet man sofort einen kräftigen Dampfstrom durch das Reaktionsgemisch. Das gebildete Keton geht mit den Dämpfen langsam als hellgelbes Öl über, während eventl. unangegriffenes Carbinol zurückbleibt; durch Aussalzen und Extrahieren des Destillats mit Äther erhält man es in einer Ausbeute von 65—68% der Theorie.

Das reine 2.3-Dimethoxy-acetophenon stellt eine fast farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an-

<sup>1)</sup> B. 46, 2188 [1913].    <sup>2)</sup> B. 36, 3589 [1903].    <sup>3)</sup> B. 41, 4271 [1908].

<sup>4)</sup> A. 389, 118 [1912].    <sup>5)</sup> Klages, B. 36, 3589 [1903].

genehmem Geruch dar, die unter 14 mm Druck bei 143—144° siedet. Es löst sich in reiner, konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

0.1870 g Sbst.: 0.4544 g CO<sub>2</sub>, 0.1153 g H<sub>2</sub>O. — 0.1874 g Sbst.: 0.4566 g CO<sub>2</sub>, 0.1148 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 6.67.  
Gef. » 66.27, 66.45, » 6.85, 6.81.

Semicarbazon. Dargestellt nach der Methode von Zelinsky<sup>1)</sup>. Weiße Prismen vom Schmp. 166—167°.

0.1675 g Sbst.: 0.3430 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.1603 g Sbst.: 26.1 ccm N (14°, 703 mm)

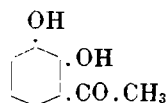
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.70, H 6.33, N 17.72.  
Gef. » 55.85, » 6.05, » 17.76.

Das Oxim<sup>2)</sup> wurde erhalten durch 1½—2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 2.5 g reinem 2.3-Dimethoxy-acetophenon (1 Mol.), gelöst in ca. 10 ccm Alkohol, mit einer konzentrierten Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) und 5.1 g Ätznatron in Wasser. Man versetzt die alkalische Lösung im Scheidetrichter mit Äther und säuert vorsichtig an. Aus verdünntem Alkohol weiße, glänzende Schuppen vom Schmp. 96—97°.

0.1288 g Sbst.: 0.2916 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.2149 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 713.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.  
Gef. » 61.74, » 6.45, » 7.25.

### 2.3-Dioxy-acetophenon (*v*-Aceto-brenz-catechin),



Das 2.3-Dimethoxy-acetophenon wird mit der 4-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (1.96) 4 Stunden unter Rückflußkühlung im Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Natriumbisulfit-Lösung scheidet sich ein dunkles Öl ab, das man mit Äther aufnimmt; die Säure wird aus der ätherischen Lösung sorgfältig mit Natriumbicarbonat entfernt. Beim Verreiben des ätherischen Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff geht das Keton in Lösung, während die Verunreinigungen als Öl zurückbleiben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man das Keton als dunkelgelbe oder bräunliche, krystallinische Masse, die man auf Ton abpreßt. Ausbeute ca. 50% der Theorie.

Das 2.3-Dioxy-acetophenon krystallisiert aus Benzol-Ligroin in dunkelgelben Prismen vom Schmp. 97—98°. Ganz rein erhält man es leichter durch Verseifung der Acetylverbindung.

<sup>1)</sup> B. 30, 1541 [1897].    <sup>2)</sup> Auwers, B. 22, 604 [1889].

Die Kryställchen färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orange-gelb und gehen mit gelber Farbe in Lösung. Ihre alkalische Lösung ist gleichfalls gelb. In alkoholischer Lösung entsteht mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

Das 2.3-Dioxy-acetophenon färbt Scheurersche Streifen fast gar nicht an.

0.1212 g Subst.: 0.2816 g  $\text{CO}_2$ , 0.0580 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ . Ber. C 63.16, H 5.26.

Gef. » 63.37, » 5.32.

Die Entmethylierung des 2.3-Dimethoxy-acetophenons erfolgt auch durch Erhitzen mit fein pulverisiertem Aluminiumchlorid in Chlorbenzol<sup>1)</sup>. Nach Zersetzung der Aluminiumverbindung mit Eiswasser treibt man das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab und extrahiert den Rückstand mit Äther.

Diacetylverbindung. Man kocht das entmethylierte Produkt 5 Minuten mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat, versetzt hernach mit Wasser und stumpft die Säure vorsichtig mit Natriumbicarbonat ab, wobei die Acetylverbindung fest wird. Sie krystallisiert aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle in weißen Blättchen vom Schmp. 109°.

0.1208 g Subst.: 0.2708 g  $\text{CO}_2$ , 0.0578 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Ber. C 61.02, H 5.08.

Gef. » 61.14, » 5.32.

## II. Aus Guajacol-chloracetat.

In Gemeinschaft mit Hrn. E. Rosselet versuchte ich das 2.3-Dioxy-acetophenon durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Guajacol-chloracetat darzustellen<sup>2)</sup>. Dieser Weg schlug fehl, indem die Umlagerung, unter gleichzeitiger Entmethylierung, in der Hauptsache in *para*-Stellung erfolgt.

Das Guajacol-chloracetat<sup>3)</sup> stellten wir auf folgende Weise dar:

10 g Guajacol werden mit 12 g Chlor-acetylchlorid im Ölbad 4 Stunden auf 135° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer braunen Masse. Diese wird der Vakuumdestillation unterworfen. Unter 15 mm Druck geht bei 167—168° ein dickes, farbloses Öl über, das in der Vorlage sofort zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Ausbeute 11.5 g = 71 % der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Guajacol-chloracetat in weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir bei 60° fanden.

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von Noeltig.

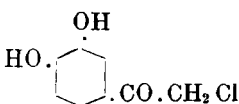
<sup>2)</sup> Fries und Finck. B. 41. 4271 [1908].

Da die Schmelzpunktsangaben der verschiedenen Forscher (Dzierzowski 50°<sup>1)</sup>, Einhorn 58—60°<sup>2)</sup>) von einander abweichen und wir den Körper auf andrem Wege als diese erhalten haben, wiederholten wir seine Analyse:

0.1657 g Sbst.: 0.3272 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O — 0.1890 g Sbst.: 0.1358 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 53.86, H 4.49, Cl 17.71.

Gef. » 53.85, » 4.68, » 17.78.

3,4-Dioxy- $\omega$ -chlor-acetophenon  
(Chloraceto-brenzcatechin), 

10 g Guajacol-chloracetat werden mit der 4-fachen Menge Aluminiumchlorid im Ölbad 8 Stunden auf 100° erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dabei geht ein Öl über, dessen äußerst geringe Menge für eine Untersuchung nicht ausreichte. — Der Kolbeninhalt wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Tierkohle behandelt. Man erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein bräunliches Pulver, das zur Reinigung mit ungenügenden Mengen Benzol ausgekocht wird, wobei hauptsächlich nur Schmier in Lösung gehen.

Durch öfteres Umkrystallisieren aus Xylol erhielten wir die Substanz in schwach bräunlichen Prismen vom Schmp. 171°, die durch den Mischschmelzpunkt (172°) mit Chloraceto-brenzcatechin<sup>3)</sup> identifiziert wurden. Ausbeute 25% der Theorie.

Wir studieren ferner die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Kreosol-chloracetat.

Das Kreosol-chloracetat<sup>4)</sup> erhielten wir in guter Ausbeute (80% der Theorie) nach folgender Vorschrift:

10 g Kreosol werden mit 12.5 g Chlor-acetylchlorid im Ölbad 4 Stunden auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird der Vakuum-Destillation unterworfen. Unter 14 mm Druck geht das Kreosol-chloracetat bei 161—162° als farblose, lichtbrechende Flüssigkeit über.

0.1868 g Sbst.: 0.3852 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — 0.1671 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 55.94, H 5.13, Cl 16.55.

Gef. » 56.24, » 5.09, » 16.34.

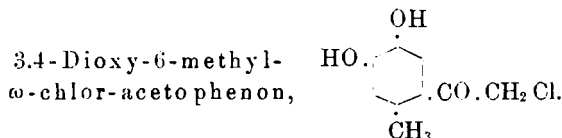
Wird Kreosol-chloracetat mit Aluminiumchlorid erhitzt, so wandert der Chloracetyl-Rest, unter gleichzeitiger Entmethylierung, in die

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> C. 1900, I, 271.

<sup>3)</sup> Dzierzowski, B. 26, R 588 [1893]. Mannich und Hahn, B. 44, 1548 [1911].

<sup>4)</sup> Einhorn, C. 1900, I, 271; 1903, I, 24.

*para*-Stellung. Zu dieser Annahme sind wir gezwungen durch die Tatsache, daß der entstandene Körper nicht zur Ringbildung<sup>1)</sup> befähigt ist.

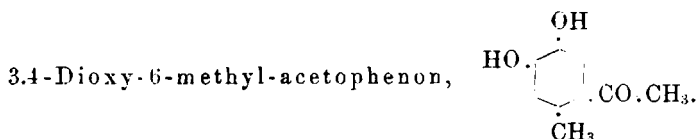


25 g Kreosol-chloracetat werden mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid im Ölbad acht Stunden auf 100° erhitzt. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt. Bei der Wasserdampf-Destillation geht in geringen Mengen ein bräunlich gefärbtes Öl über, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist. Der Rückstand im Destillierkolben wird ausgeäthert und der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Hierauf behandelt man die Lösung mit Tierkohle, dunstet den Äther ab und kocht den braunen Rückstand nach dem Abpressen auf Ton zur völligen Entfernung der Schmieren mit ungenügenden Mengen Benzols aus. Das so erhaltene bräunliche Pulver liefert durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol fast farblose, mikroskopisch kleine Prismen vom Schmp. 130°. Die Ausbeute ist schlecht.

Das 3,4-Dioxy-6-methyl-ω-chlor-acetophenon löst sich in reiner Schwefelsäure mit citronengelber Farbe, in Kalilauge mit oranger Farbe. In alkoholischer Lösung liefert es mit Eisenchlorid schon in Spuren eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Die Substanz reizt stark zum Niesen.

0.1212 g Sbst.: 0.2378 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O. — 0.1361 g Sbst.: 0.0978 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 53.86, H 4.49, Cl 17.71.  
Gef. » 53.51, » 4.53, » 17.78.



2 g 2,3-Dioxy-6-methyl-ω-chlor-acetophenon werden bei einer Temperatur von 60—70° in schwach essigsaurer Lösung allmählich mit Zinkstaub versetzt. Nach etwa fünf Stunden wird die violette Lösung ausgesalzen, wobei ein großer Teil des dehalogenierten Ketons auskrystallisiert; den Rest gewinnt man durch Ausäthern des Filtrats.

<sup>1)</sup> Fries und Finck, B. 41, 4278 [1908]; Auwers und Müller, B. 41, 4236 [1908].

Das 3,4-Dioxy-6-methyl-acetophenon krystallisiert aus Benzol oder Xylol in weißen Nadelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 168—169° schmelzen.

Es löst sich in reiner Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; die Lösung in Kalilauge ist gelb. Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer Lösung eine intensive dunkelgrüne Färbung.

0.1438 g Sbst.: 0.3435 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 65.15, » 6.10.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Kreosol- und Guajacol-chloracetat in ätherischer Lösung wird der Chloracetylrest eliminiert; es entsteht das

*ω*-Chlor-acetanilid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.CH<sub>2</sub>.Cl.

5 g Kreosol-chloracetat (1 Mol.), gelöst in 60 ccm Äther, werden mit einer Lösung von 2.1 g Anilin (1 Mol.) in 10 ccm Äther versetzt. Es entsteht allmählich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag. Man dunstet den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Benzol-Ligroin um. Farblose Blättchen vom Schmp. 134—135°, die durch Analyse und Mischschmelzpunkt (134—135°) mit *ω*-Chlor-acetanilid identifiziert wurden.

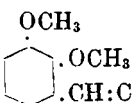
0.1168 g Sbst.: 0.2425 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.1578 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 712 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONCl. Ber. C 56.64, H 4.72, N 8.26.

Gef. » 56.62, » 4.66, » 8.34.

Dieselbe Reaktion haben wir auch beim Guajacol- und *p*-Kresol-chloracetat<sup>1)</sup> beobachtet.

### III. Aus 2,3-Dimethoxy-zimtsäure.

2,3-Dimethoxy-zimtsäure, .CH:CH.COOH.

30 g *o*-Veratrumaldehyd<sup>2)</sup> werden mit 25 g frisch entwässertem Natriumacetat und 120 g Essigsäure-anhydrid 24 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Der dunkelbraune Kolbeninhalt wird heiß in ungefähr 600 ccm Wasser eingegossen und der Wasserdampf-Destillation unterworfen, um den unveränderten Aldehyd und die Essigsäure zu entfernen. Dann wird siedend heiß mit Soda alkalisch gemacht, von ungelöst gebliebenen Schmierern abfiltriert und in der Hitze mit Salzsäure angesäuert. Die 2,3-Dimethoxy-zimtsäure krystallisiert beim Erkalten in schwach bräunlich gefärbten Nadelchen aus. Die Ausbeute beträgt 23—27 g = 61—72% der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 41, 4276 [1908].

<sup>2)</sup> C. 1910, I, 1880.

Aus Benzol krystallisiert die Säure in schneeweißen, seiden-glänzenden Nadeln vom Schmp. 180—181°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Sie sublimiert in prächtigen Nadeln.

0.1500 g Subst.: 0.3482 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. » 63.31, » 5.56.

Um die 2.3-Dimethoxy-zimtsäure in das 2.3-Dimethoxy-acetophenon überzuführen, benutzte ich die Methode von Posner<sup>1)</sup> zur Darstellung von Aryl-methyl-ketonen:

20 g 2.3-Dimethoxy-zimtsäure werden auf dem Drahtnetz 23 Stunden unter Rückflußkühlung mit ungefähr 500 ccm *n*-äthylalkoholischer Hydroxylamin-Lösung<sup>2)</sup> zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit beginnen sich im Kühler weiße Krystalle von Ammoniumcarbonat abzuscheiden, und die Lösung färbt sich gelb. Man engt sie hernach auf ein kleines Volumen ein und nimmt mit 150 ccm  $\frac{2}{3}$  *n*. Soda-Lösung auf. In der Kälte scheiden sich hellbraune Krusten ab, die aus Wasser umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 96—97° liefern. Sie sind identisch mit dem 2.3-Dimethoxy-acetophenon-oxim (Mischschmelzpunkt 95°). Ausbeute an rohem Oxim = 26—28% der Theorie.

Die beim Versetzen mit Soda erhaltene alkalische Lösung liefert beim Ansäuern einen hellbraunen Niederschlag, der zum großen Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht, vermischt mit einer Substanz, in welcher ich aus Analogie zu den Untersuchungen von Posner die 2.3-Dimethoxy-amino-hydrozimtsäure vermute, deren Reindarstellung mir aber bisher noch nicht gelungen ist.

Gemeinsam mit Hrn. M. Haarsma habe ich die 2.3-Dimethoxy-zimtsäure weiter untersucht.

Dibromid. Man bromiert in Chloroform-Lösung. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Dibromid als bräunliche, krystallinische Masse zurück. Aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 152°.

0.2 g Subst.: 0.2614 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1873 g Subst.: 0.1902 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 35.87, H 3.26, Br 43.48.

Gef. » 35.65, » 3.03, » 43.21.

Äthylester. Dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von 5 g 2.3-Dimethoxy-zimtsäure in 50 ccm absolutem Alkohol bis zur Sättigung und nachheriges halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein bräunliches Öl aus, welches bald erstarrt. — Aus verdünntem Alkohol glänzende, farblose Schuppen vom Schmp. 44—45°.

0.1508 g Subst.: 0.3637 g CO<sub>2</sub>, 0.0909 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.10, H 6.78.

Gef. » 65.78, » 6.70.

<sup>1)</sup> A. 389, 118 [1912].

<sup>2)</sup> l. c. 37.

2.3-Dimethoxy-hydrozimsäure,  
 $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Man löst 5 g 2.3-Dimethoxy-zimsäure in verdünnter Natronlauge (1 g Ätznatron + 180 ccm Wasser) auf und trägt in diese Lösung unter Turbinieren allmählich 200 g dreiprozentiges Natrium-amalgam ein. Hierauf dekantiert man und säuert mit Salzsäure an, wobei sich ein Öl abscheidet, das bald erstarrt. Zur Trennung von unangegriffenem Ausgangsmaterial digeriert man das Rohprodukt mit siedendem Ligroin; beim Erkalten krystallisiert die Dimethoxy-hydrozimsäure in farblosen Krystallen, die bei 63° schmelzen. Ausbeute 4.3 g.

0.1800 g Subst.: 0.4164 g  $CO_2$ , 0.1070 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_4$ . Ber. C 62.86, H 6.67.

Gef. » 63.09, » 6.60.

Chlorid. Durch Eintropfen von 6 g Thionylchlorid bei Wasserbadtemperatur in 10 g geschmolzene 2.3-Dimethoxy-hydrozimsäure. Dünflüssiges, hellgelbes Öl von stechendem Geruch, das bei 15 mm Druck bei 165–166° siedet und sich beim Stehen ziemlich rasch unter Violettfärbung zersetzt.

0.1774 g Subst.: 0.3758 g  $CO_2$ , 0.0966 g  $H_2O$ . — 0.1634 g Subst.: 0.0998 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_4Cl$ . Ber. C 57.77, H 5.69, Cl 15.54.

Gef. » 57.77, » 6.05, » 15.11.

Anilid. Aus 2.3 g Chlorid, gelöst in 5 ccm Äther, und 0.9 g Anilin, gelöst in 5 ccm Äther. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine braune, krystallinische Masse zurück. Aus Benzol-Ligroin unter Zusatz von Tierkohle weiße Nadelchen vom Schmp. 106–107°.

0.1732 g Subst.: 0.4530 g  $CO_2$ , 0.1040 g  $H_2O$ . — 0.1533 g Subst.: 6.8 ccm N (23°, 709 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ . Ber. C 71.58, H 6.67, N 4.91.

Gef. » 71.33, » 6.67, » 4.68.

Im Anschluß an diese Arbeit haben wir noch einige Derivate des *o*-Veratrumaldehyds dargestellt.



10 g *o*-Veratrumaldehyd werden mit 50 ccm käuflicher Natriumbisulfit-Lösung erhitzt, bis Lösung eintritt. Hierauf kühlt man ab und schüttelt kräftig, wobei der Kolbeninhalt zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol nach.

Die Bisulfit-Doppelverbindung wird in der Kälte in einem Becherglas mit einer äußerst konzentrierten Lösung von 10 g Cyankalium in Wasser versetzt. Beim Umrühren scheidet sich ein leichtes, farb-



loses Öl ab. Man gießt das Reaktionsprodukt in ungefähr einen halben Liter kaltes Wasser ein und schüttelt, wobei sich das Nitril zu weißen Klumpen zusammenballt. Die Ausbeute ist gut.

Das 2,3-Dimethoxy-mandelsäurenitril krystallisiert aus Ligroin in weißen, mikroskopisch kleinen Täfelchen und Prismen, die bei 76° schmelzen.

Bei der Destillation im Vakuum und beim Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt sich das Nitril in die Komponenten. Es färbt sich in feuchtem Zustande rasch gelb.

0.1197 g Subst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0651 g H<sub>2</sub>O. — 0.1515 g Subst.: 10.2 ccm N (23°, 719 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 62.18, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 62.20, » 6.04, » 7.21.

2,3-Dimethoxy-mandelsäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2,3</sup>.CH(OH).COOH.

3 g pulverisiertes 2,3-Dimethoxy-mandelsäurenitril werden in einer Schale bei gewöhnlicher Temperatur mit der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Nachdem das Nitril in Lösung gegangen ist, fügt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade. Durch Extrahieren mit Äther erhält man ein fast farbloses Öl, das beim Verreiben mit Schwefelkohlenstoff bald erstarrt. Ausbeute 1.8 g.

Die 2,3-Dimethoxy-mandelsäure krystallisiert aus Benzol in weißen, mikroskopisch kleinen Prismen vom Schmp. 93°. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

0.1405 g Subst.: 0.2926 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.60, H 5.66.

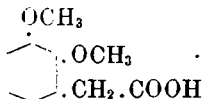
Gef. » 56.80, » 5.50.

Acetylverbindung. Aus 2,3-Dimethoxy-mandelsäure (1 Mol.) und Acetylchlorid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur: beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab, das bei längerem Waschen mit kaltem Wasser erstarrt. Aus Xylol farblose Täfelchen vom Schmp. 114°.

0.1148 g Subst.: 0.2394 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.69, H 5.51.

Gef. » 56.87, » 5.73.

2,3-Dimethoxy-phenyl-essigsäure, 

Das 2,3-Dimethoxy-mandelsäurenitril wurde mit der achtfachen Menge Jodwasserstoffsäure (1.96) eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Natriumbisulfit-Lösung und Extrahieren mit Äther erhaltene Öl erstarrte bald zu einer hell-

braunen Masse. Da die Reinigung des Präparates unerwartete Schwierigkeiten bot, wurde es direkt methyliert.

2.4 g des verseiften Nitrils werden in wenig heißem Methylalkohol aufgelöst und unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen mit 12 g Dimethylsulfat und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Ätzkali versetzt; die Operation wird mit denselben Mengen Dimethylsulfat und Ätzkali wiederholt. Um den entstandenen Methylester zu verseifen, fügt man hierauf 3 g festes Ätzkali zu und erhitzt eine Stunde unter Rückflußkühlung zum Sieden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure extrahiert man mit Äther, bei dessen Verdunsten die methylierte Säure in farblosen, glänzenden Schuppen zurückbleibt. Sie krystallisiert aus Ligroin in weißen Nadelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 82—83° schmelzen.

0.1506 g Subst.: 0.3367 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 60.97, » 6.17.

Die Untersuchung des 2.3-Dioxy-acetophenons und der 2.3-Dioxy-phenyl-essigsäure wird fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. J. Tambor danken wir für seine wertvollen Ratsschläge bei Ausführung dieser Arbeit verbindlichst.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

— • —

# **511. F. W. Semmler und K. E. Spornitz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Mittellung über die Sesquiterpen-Fraktion von Java-Citronellöl).**

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Im Jahre 1899 war das Java-Citronellöl von der Firma Schimmel & Co.<sup>1)</sup> einer eingehenden, qualitativen und quantitativen Analyse unterzogen und qualitativ neu nachgewiesen worden: *l*-Limonen, Spuren von Linalool, Methyl-eugenol, ein leichtes Sesquiterpen und ein rechtsdrehendes schweres Sesquiterpen.

Das leichte Sesquiterpen war von Methyl-eugenol durch häufiges Waschen mit 60- und 70-prozentigem Alkohol getrennt worden. Als wir ein gleiches Verfahren anwandten auf eine Sesquiterpen-Fraktion, die uns die Firma Schimmel & Co. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, kamen wir zu einem Produkt mit folgenden Daten: Sdp<sub>15</sub> = 153—156°, d<sub>20</sub> = 0.8659, n<sub>D</sub> = 1.50386 und der Analyse:

<sup>1)</sup> Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1899.